

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-136230

(P 2 0 0 0 - 1 3 6 2 3 0 A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ド' (参考)
C08G 59/40		C08G 59/40	2H025
59/62		59/62	4J002
C08L 63/00		C08L 63/00	B 4J036
G03F 7/023	511	G03F 7/023	511
7/032	501	7/032	501

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-14828

(22) 出願日 平成11年1月22日 (1999.1.22)

(31) 優先権主張番号 特願平10-243877

(32) 優先日 平成10年8月28日 (1998.8.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 淡路 敏夫

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 大槻 信章

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 希薄な弱アルカリ水溶液を用いた場合であっても、速やかに現像することができ、しかも、耐薬品性や耐水性に優れた硬化塗膜を形成し得る感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 フェノール樹脂、エポキシ樹脂および光酸発生剤を含有すると共に、フェノール樹脂および/またはエポキシ樹脂がカルボキシ基を有していることを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール樹脂、エポキシ樹脂および光酸発生剤を含有すると共に、フェノール樹脂および／またはエポキシ樹脂がカルボキシル基を有していることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 フェノール樹脂の一部または全部が、カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂が、原料フェノール化合物の少なくとも一部にカルボキシル基含有フェノール化合物を用いたものである請求項2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂が、原料フェノール化合物の少なくとも一部にアルコール性ヒドロキシル基含有フェノール化合物を用いることによりアルコール性ヒドロキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂を得て、この樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させたものである請求項2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂が、原料アルデヒドおよび／または原料ケトンの少なくとも一部に、カルボキシル基含有アルデヒドおよび／またはカルボキシル基含有ケトンを用いたものである請求項2～4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂が、原料アルデヒドおよび／または原料ケトンの少なくとも一部に、アルコール性ヒドロキシル基含有アルデヒドおよび／またはアルコール性ヒドロキシル基含有ケトンを用いることによりアルコール性ヒドロキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂を得て、この樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させたものである請求項2～4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 エポキシ樹脂の一部または全部が、カルボキシル基含有エポキシ樹脂である請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】 カルボキシル基含有エポキシ樹脂が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のエポキシ基1化学当量に対し、エポキシ基と反応し得る官能基1個以上とアルコール性ヒドロキシル基1個以上とを有する化合物を等モル未満反応させて変性エポキシ樹脂を得て、この変性エポキシ樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させたものである請求項7に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】 上記化合物中のエポキシ基と反応し得る官能基が、フェノール性ヒドロキシル基である請求項8に記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エポキシ基の関与する架橋反応を利用した感光性樹脂組成物に関し、詳細には、未露光部分を弱アルカリ水溶液で溶解現像することができ、精細な画像を形成することのできる感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線基板等のパターンニング等に利用される画像形成方法としては、加熱硬化タイプや光硬化タイプの樹脂組成物をスクリーン印刷法によってパターン形成し、転写部を熱硬化あるいは光硬化させる方法が一般的であった。しかしスクリーン印刷法ではファインパターン形成に限界があるため、画像の微細化の進行や高精度化の要求に応じて、写真法の原理を応用した現像型に移行している。現像型の中でも、環境対策の面から、アルカリ水溶液で現像することのできるアルカリ現像型が主流になっている。

【0003】 このようなアルカリ現像型感光性樹脂としては、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートに酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入したカルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレートが知られている（例えば、特開昭61-243869号や特開昭63-258975号）。

【0004】 一方、エポキシアクリレートではなく、エポキシ樹脂、光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）、フェノール性ヒドロキシル基を有するアルカリ可溶性重合体を含有する感光性樹脂組成物も検討されている（例えば、特開平10-97068号）。この系は、フェノール性ヒドロキシル基の存在によって未露光部分がアルカリ現像性を有する。また露光部分は、光ラジカル重合系とは異なり、エポキシ基とフェノール性ヒドロキシル基との反応によって架橋構造を形成し、硬化する。その結果、耐溶剤性や耐熱性等に優れた硬化塗膜が得られ、プリント配線基板上の永久レジストとして有用であることが開示されている。

【0005】 しかし、フェノール性ヒドロキシル基部分は弱酸性であるので、未露光部分のアルカリ現像を水酸化カリウムや水酸化ナトリウムといった強アルカリの水溶液を用いて行う必要がある。強アルカリで現像する場合は、露光硬化部分も剥離してしまうことがあり、高精度に現像するためには非常に綿密な現像条件を設定して制御しなければならない。また、強アルカリ水溶液を用いるため、安全性の点や廃液処理の点で問題となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、希薄な弱アルカリ水溶液であっても高精度に現像することができ、しかも、耐薬品性や耐水性に優れた硬化塗膜を形成し得る感光性樹脂組成物を提供することを課題として掲げた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の感光性樹脂組成物は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および光酸発生剤を含有すると共に、フェノール樹脂および／またはエポキシ樹脂がカルボキシル基を有しているところに要旨を有する。カルボキシル基を有するフェノール樹脂および／またはエポキシ樹脂を用いることにより、アルカリ現像性に優れた感光性樹脂組成物を提供することができた。

【0008】フェノール樹脂の一部または全部として、カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂を用いることが好ましい。フェノール樹脂のうちのノボラック型フェノール樹脂は硬化塗膜の物性に優れており、カルボキシル基を付与することによりアルカリ現像性にも優れたものとして提供することができるからである。

【0009】カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂は、原料フェノール化合物の少なくとも一部に、カルボキシル基含有フェノール化合物を用いて縮重合を行ったもの、原料フェノール化合物の少なくとも一部にアルコール性ヒドロキシル基含有フェノール化合物を用いて縮重合を行い、次いで、得られたフェノール樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させたもの、あるいは、原料アルデヒドおよび／または原料ケトンの少なくとも一部に、カルボキシル基含有アルデヒドおよび／またはカルボキシル基含有ケトンを用いて縮重合を行ったもの、さらには、原料アルデヒドおよび／または原料ケトンの少なくとも一部に、アルコール性ヒドロキシル基含有アルデヒドおよび／またはアルコール性ヒドロキシル基含有ケトンを用いて縮重合を行い、次いで、得られたフェノール樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基に対して、酸無水物を付加させたもの等が好ましく用いられる。

【0010】また、エポキシ樹脂がカルボキシル基を有するものであってもよく、このようなカルボキシル基含有エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のエポキシ基1化学当量に対し、エポキシ基と反応し得る官能基1個以上とアルコール性ヒドロキシル基1個以上とを有する化合物を等モル未満反応させて変性エポキシ樹脂を得て、この変性エポキシ樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させたものが好ましく用いられる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および光酸発生剤を必須成分として含有すると共に、フェノール樹脂、エポキシ樹脂のいずれか一方または両方の樹脂の一部または全部が、カルボキシル基含有樹脂である構成となっている。

【0012】この組成物から得られた塗膜に光を照射すると、光酸発生剤が分解してルイス酸、ブレンステッド酸等の酸が生成し、この酸がエポキシ基の開環付加反応

の開始剤となって、エポキシ基とフェノール樹脂のフェノール性ヒドロキシル基、あるいは他のエポキシ基との架橋反応が進行し、塗膜が三次元硬化していくのである。

【0013】さらに、本発明では、フェノール樹脂および／またはエポキシ樹脂がカルボキシル基を有しているため、塗膜の未露光部分がアルカリに容易に溶解して基材から剥離し、良好なアルカリ現像性を発揮する。このとき、未露光部分では、塗膜の三次元化反応は起こらず、エポキシ樹脂とフェノール樹脂との単なる混合物による塗膜となっているので、少量のカルボキシル基の存在でもアルカリ現像性が発現する。従って、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂のいずれもがカルボキシル基含有樹脂である構成はもちろんのこと、フェノール樹脂、エポキシ樹脂のいずれか一方のみにカルボキシル基がある構成、あるいは、いずれかまたは両方の樹脂の一部のみがカルボキシル基を有している構成（例えば、カルボキシル基含有フェノール樹脂と非含有フェノール樹脂と非含有エポキシ樹脂の組合せなど）も採用可能である。

【0014】本発明組成物の重要な成分となるカルボキシル基含有フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノール樹脂、レゾール樹脂等いずれの構造でも、カルボキシル基を有するものであれば特に限定されず用いることができるが、耐溶剤性等の硬化後の塗膜物性の点から、ノボラック型が好ましい。

【0015】カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂とは、フェノール化合物とアルデヒドおよび／またはケトンとを酸性触媒で縮重合させることにより得られるノボラック型フェノール樹脂にカルボキシル基が導入されているものである。すなわち、ノボラック型フェノール樹脂の構成単位であるフェノールあるいはアルデヒドおよび／またはケトンの一部または全部が、直接または間接的に、置換基としてカルボキシル基を有しているものである。フェノール性ヒドロキシル基に対するカルボキシル基の位置や数は限定されない。また、上記記載において「間接的」にカルボキシル基を有するというのは、カルボキシル基が、アルキル基、シクロアルキル基、エステル結合、芳香環等が単独でまたは組み合わせられて結合した有機基を介して、フェノールの芳香環やアルデヒドおよび／またはケトンのカルボニル炭素に結合していることを意味する。なお、ノボラック型フェノール樹脂の構成単位のフェノールは、その他の置換基を有していてもよく、また一部がナフトールであってもよい。

【0016】上述のように、本発明で用いられるカルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂には、ノボラック型フェノール樹脂の芳香環の方にカルボキシル基が導入されているタイプと、芳香環同士を結合しているメチレン炭素にカルボキシル基が導入されているタイプに大別できる。

【0017】ノボラック型フェノール樹脂の芳香環にカルボキシル基が直接的にまたは間接的に結合しているタイプは、以下の代表的な2通りの方法で合成することができる。まず第1の方法は、ノボラック型フェノール樹脂を縮重合するときの原料フェノールの一部または全部として、カルボキシル基を有するフェノール化合物を用いる方法である。なお、縮重合相手であるアルデヒドまたはケトンについては後述する。カルボキシル基を有するフェノール化合物としては、フェノールにカルボキシル基が直接または間接的に結合したものであれば使用することができる。「間接的に」の意味は前記と同じである。具体例としては、p-ヒドロキシフェニル酢酸、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-ヒドロキシフェニルブタン酸、p-ヒドロキシ桂皮酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル安息香酸、ヒドロキシフェノキシ安息香酸、ジフェノール酸等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。

【0018】芳香環にカルボキシル基が結合したノボラック型フェノール樹脂を合成する第2の方法は、ノボラック型フェノール樹脂を縮重合するときの原料フェノールの一部または全部として、アルコール性ヒドロキシル基を有するフェノールを用いる方法である。つまり、アルコール性ヒドロキシル基を有するノボラック型フェノール樹脂を縮重合で得た後に、このアルコール性ヒドロキシル基に対して多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入し、カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂を得るのである。

【0019】アルコール性ヒドロキシル基を有するフェノールの具体例としては、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール、p-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール、p-ヒドロキシフェニル-4-ブタノール、ヒドロキシエチルクレゾール等のヒドロキシアルキルフェノールまたはヒドロキシアルキルクレゾール；ビスフェノールのモノエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールのモノプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。原料フェノールの持つアルコール性ヒドロキシル基は、縮重合後にアルコール性ヒドロキシル基として存在していなければならないので、芳香環とアルコール性ヒドロキシル基との間の有機基は、炭素数2以上のものであることが好ましい。縮重合反応に利用されてしまうメチロール基は、この第2の方法には好ましくない。

【0020】第2の方法では、縮重合によって得られたアルコール性ヒドロキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基に多塩基酸無水物を反応させる。この多塩基酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタデセニル無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレンテ

トラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物、あるいは、ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0021】アルコール性ヒドロキシル基と多塩基酸無水物との反応は、通常50~130℃で行う。アルコール性ヒドロキシル基1化学当量に対し、多塩基酸無水物を0.1~1.1モル反応させることができる。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィン等のリン化合物等を触媒として添加してもよい。

【0022】第1の方法、第2の方法で得られる芳香環にカルボキシル基が結合したタイプのカルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂においては、原料フェノールの全部をカルボキシル基を有するフェノール化合物とする場合、原料フェノールの全部をアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物とする場合、両者を混合して原料フェノールとする場合、その他のフェノール化合物および/またはナフトール化合物とカルボキシル基および/またはアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物とを混合して原料フェノールとする場合等によって、得られる樹脂の組成は異なってくるが、いずれも使用可能である。

【0023】原料として混合使用することのできるその他のフェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノールやブチルフェノール等のアルキルフェノール、メトキシフェノールや2-メトキシ-4-メチルフェノール等のアルコキシフェノール、トリメチルフェノール、ビニルフェノールやアリルフェノール等のアルケニルフェノール、フェニルフェノール等のアリールフェノール、ベンジルフェノール等のアラルキルフェノール、メトキシカルボニルフェノール等のアルコキシカルボニルフェノール、ベンゾイルオキシフェノール等のアリールカルボニルフェノール、クロロフェノール等のハロゲン化フェノール、カテコールやレゾルシノール等のポリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール等が挙げられる。ナフトール化合物としては α -あるいは β -ナフトールが挙げられる。また、これらのメチロール化合物、例えば、ビスヒドロキシメチル-p-クレゾール等を用いることもできる。さらに、m-キシレンのようなフェノール以外の化合物を一部縮重合に用いてもよ

い。

【0024】フェノール化合物の縮重合相手となる原料アルデヒド、原料ケトンとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、ヒドロキシフェニルアセトアルデヒド、メトキシフェニルアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、クロロアセトアルデヒド、クロロフェニルアセトアルデヒド、アセトン等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。なお、ホルムアルデヒドはその前駆体であるp-ホルムアルデヒド、トリオキサン等の形態で用いてもよい。さらに、後述するカルボキシル基またはアルコール性ヒドロキシル基を有するアルデヒドやケトンを使用することも可能である。

【0025】縮重合反応は、塩酸、硫酸、蟻酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸等の公知の酸性触媒を使用して、ノボラック型フェノール樹脂を合成するときの公知の条件で行う。原料のフェノール化合物1モルに対し、アルデヒドとケトン合計で0.7~1モル使用することが好ましい。

【0026】以上、芳香環にカルボキシル基が結合したタイプのカルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂を説明したが、前記したように、本発明では、芳香環同士を結合しているメチレン炭素にカルボキシル基が結合したノボラック型フェノール樹脂も用い得る。このタイプのノボラック型フェノール樹脂も、代表的な2通りの方法で合成することができる。まず第1の方法は、縮重合する際の原料アルデヒドおよび/またはケトンの一部または全部として、直接または間接的に、置換基としてカルボキシル基が結合しているものを用いる方法であり、第2の方法は、アルデヒドおよび/またはケトンの一部または全部として、間接的に、置換基としてアルコール性ヒドロキシル基が結合しているものを用い、縮重合後に、このアルコール性ヒドロキシル基に対して多塩基酸無水物を反応させて、カルボキシル基を導入する方法である。このとき、前記したカルボキシル基含有フェノール化合物、アルコール性ヒドロキシル基含有フェノール化合物、カルボキシル基もアルコール性ヒドロキシル基も有さないフェノール化合物のいずれも単独あるいは任意の組み合わせで混合して原料フェノールとして用いることができる。また、縮重合条件は前記したとおりである。

【0027】第1の方法で用いられるカルボキシル基含有アルデヒド、またはカルボキシル基含有ケトンとしては、アルデヒドまたはケトンのカルボニル炭素にカルボキシル基が直接または間接的に結合している化合物であれば、特に限定されず使用することができる。「間接的に」の意味は前記と同じである。具体例としては、グリオキシル酸、グリオキシル酸メチル、グリオキシル酸フェニル、グリオキシル酸ヒドロキシフェニル、ホルミル

酢酸、ホルミル酢酸メチル、2-ホルミルプロピオン酸、2-ホルミルプロピオン酸メチル、ビルビン酸、レプリン酸、4-アセチルブチル酸、アセトンジカルボン酸、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。

【0028】第2の方法で用いられるアルコール性ヒドロキシル基含有アルデヒドやアルコール性ヒドロキシル基含有ケトンは、カルボニル炭素にアルコール性ヒドロキシル基が間接的に結合したものであれば使用することができる。「間接的に」の意味は前記と同じである。具体例としては、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオンアルデヒドやグリセルアルデヒド等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。縮重合後に、アルコール性ヒドロキシル基に対して多塩基酸無水物として前記のものを前記の反応条件にて反応させることにより、メチレン炭素にカルボキシル基が結合したノボラック型フェノール樹脂を得ることができる。

【0029】メチレン炭素にカルボキシル基が結合したノボラック型フェノール樹脂を得る場合、上記第1の方法または第2の方法のいずれにおいても、アルデヒドまたはケトンとして、カルボキシル基もアルコール性ヒドロキシル基も有さないその他のアルデヒドまたはケトンを併用してもよい。具体的には、芳香環にカルボキシル基が結合したノボラック型フェノール樹脂の説明部分で例示した化合物が使用できる。

【0030】これまで説明してきたとおり、カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂を得るためには、代表的な4つの方法があり、原料として、カルボキシル基含有フェノール化合物、アルコール性ヒドロキシル基含有フェノール化合物、その他の(カルボキシル基もアルコール性ヒドロキシル基も有さない)フェノール化合物またはナフトール化合物、カルボキシル基含有アルデヒドまたはケトン、アルコール性ヒドロキシル基含有アルデヒドまたはケトン、その他の(カルボキシル基もアルコール性ヒドロキシル基も有さない)アルデヒドまたはケトンを、これまでの説明に従って適宜選択して使用することができる。

【0031】すなわち、原料フェノールとして、上記その他のフェノール化合物を用いる場合には、カルボキシル基あるいはアルコール性ヒドロキシル基を有するアルデヒドおよび/またはケトンを必須的に用いる必要があり(単独あるいはその他のアルデヒドまたはケトンと併用して)、カルボキシル基あるいはアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物を原料フェノールとして用いる場合には、カルボキシル基あるいはアルコール性ヒドロキシル基を有するアルデヒドおよび/またはケトンと、カルボキシル基もアルコール性ヒドロキシル基も有さないアルデヒド化合物、いずれもそれぞれを単

独であるいは2種以上を任意の組み合わせで混合して用いることができる。

【0032】このとき本発明の組成物において良好なアルカリ現像性を発現させるためには、最終的に得られるカルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂のカルボキシル基量が、後述するカルボキシル基非含有樹脂も含めたノボラック型フェノール樹脂1gあたり 0.5×10^{-3} モル以上になるように、原料フェノールや原料アルデヒドおよび/または原料ケトンの組み合わせを適宜選択することが好ましい。

【0033】カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂は、必要に応じて、分子量を増大させるために鎖延長剤を用いてフェノール樹脂の多量体化を行ってもよい。鎖延長剤としては、カルボキシル基との反応性を有するジエポキシ化合物やジオキサゾリン化合物、あるいはヒドロキシル基との反応性を有するジイソシアネート化合物等が利用できる。

【0034】本発明組成物の必須成分であるフェノール樹脂として、上述したようなカルボキシル基含有フェノール樹脂と共に、または単独で、カルボキシル基非含有フェノール樹脂を用いることもできる。カルボキシル基非含有フェノール樹脂を単独で用いる場合は、後述するエポキシ樹脂がカルボキシル基含有エポキシ樹脂であればよい。カルボキシル基非含有フェノール樹脂としては公知のものが使用でき、上記した原料フェノール化合物のうちの、アルコール性ヒドロキシル基含有フェノール化合物、その他のフェノール化合物（またはナフトール化合物）と、アルコール性ヒドロキシル基含有アルデヒドまたはケトン、その他のアルデヒドまたはケトンとを組み合わせ得られるノボラック型フェノール樹脂の他に、レゾール型フェノール樹脂、ビスフェノール樹脂、フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られるポリフェノール化合物、フェノール化合物とアラキルハライド、アラキルアルコールまたはこれらの誘導体との反応により得られるポリフェノール化合物、トリアジンフェノールノボラック樹脂等が挙げられる。

【0035】本発明組成物の第2の必須成分はエポキシ樹脂である。フェノール樹脂がカルボキシル基を有している場合は、エポキシ樹脂にカルボキシル基が導入されていなくてもよい。このようなカルボキシル基非含有エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であれば、いずれも用いることができる。具体的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジリエーテルエタン等の多官能性グリシジリエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレ

ゾール、ナフトール等のフェノール化合物と、フェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物；フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物；フェノール化合物とアラキルハライド、アラキルアルコールまたはこれらの誘導体との反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物；4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環を有するエポキシ樹脂；等が挙げられる。また、これらはアルコール性ヒドロキシル基をエピクロルヒドリン等と反応させてエポキシ化した、アルコール性グリシジリエーテル基を有していてもよい。さらに、これらのエポキシ樹脂の2分子以上を、多塩基酸、ポリフェノール化合物、多官能アミノ化合物あるいは多価チオール等の鎖延長剤との反応によって結合して鎖延長したものも使用できる。

【0036】本発明組成物のフェノール樹脂として、カルボキシル基非含有フェノール樹脂を単独で用いる場合は、カルボキシル基含有エポキシ樹脂が本発明組成物の必須成分となる。

【0037】本発明で用いることのできるカルボキシル基含有エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂が通常必ず有しているアルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させてカルボキシル基を導入したもの、エポキシ樹脂中の一部のエポキシ基をカルボキシル基含有化合物と反応させてエポキシ基を開環し、その際に生成するヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させてカルボキシル基を導入したもの、エポキシ基と反応し得る官能基とアルコール性ヒドロキシル基とを有する化合物をエポキシ樹脂中の一部のエポキシ基に反応させ、導入されたアルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させてカルボキシル基を導入したもの等、いずれも使用できる。

【0038】本発明では、カルボキシル基が高反応率で導入でき、また導入したカルボキシル基を効率よく利用するために、エポキシ樹脂の主鎖部分から離間した位置にアルコール性ヒドロキシル基を導入した変性エポキシ樹脂や、あるいは、元々主鎖部分から離間した位置にアルコール性ヒドロキシル基を有しているエポキシ樹脂を用いて、アルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させて、エポキシ樹脂の主鎖部分から離間した位置にカルボキシル基を導入したものが好適に利用できる。

【0039】アルコール性ヒドロキシル基を導入した変性エポキシ樹脂を利用する例としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を出発原料とし

て用い、このエポキシ樹脂のエポキシ基1化学当量に対し、エポキシ基と反応し得る官能基1個以上と、アルコール性ヒドロキシル基1個以上とを有する化合物を等モル未満の割合で反応させて変性エポキシ樹脂を得て、この変性エポキシ樹脂中のアルコール性ヒドロキシル基に対して酸無水物を付加させる方法であり、これにより、カルボキシル基含有エポキシ樹脂が得られる。出発原料となるエポキシ樹脂としては特に限定されず、カルボキシル基非含有エポキシ樹脂として例示したものすべて使用可能である。

【0040】これらのエポキシ樹脂に反応させてアルコール性ヒドロキシル基を導入するために用いられる化合物は、その分子中に、1個以上のアルコール性ヒドロキシル基と共に、エポキシ基と反応し得る官能基をもっていることが必要である。エポキシ基との反応性を有する官能基としては、フェノール性ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。この化合物の具体例としては、(ビス)ヒドロキシメチルフェノール、

(ビス)ヒドロキシメチルクレゾール、ヒドロキシメチル-*tert*-ブチルフェノール、*p*-ヒドロキシフェニル-2-エタノール、*p*-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール、*p*-ヒドロキシフェニル-4-ブタノール、ヒドロキシエチルクレゾール等のヒドロキシアルキルフェノールまたはヒドロキシアルキルクレゾール；ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル安息香酸、ヒドロキシフェノキシ安息香酸等のカルボキシル基含有フェノール化合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール等とのエステル化物；ビスフェノールのモノエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールのモノプロピレンオキサイド付加物等のアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノールあるいはナフトール化合物；ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、ジメチロールカプロン酸等のアルコール性ヒドロキシル基を有するモノカルボン酸；ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルコール性ヒドロキシル基を有するアミン等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。この中でも特に、アルコール性ヒドロキシル基を有するフェノールあるいはナフトール化合物等が好ましい。アルコール性ヒドロキシル基をフェノキシ基を介して導入することができ、その結果、耐溶剤性等の硬化後の塗膜物性が向上するからである。このとき、エポキシ樹脂中のエポキシ基1化学当量に対して、アルコール性ヒドロキシル基導入用化合物は、0.01～0.9モル（より好ましくは0.05～0.8モル）反応させることが好ましい。0.9モルを超えて反応させると、エポキシ基の残存量が少なすぎるため良好な硬化塗膜物性が得られず、逆に、反応量が0.01モルより少ないと、良好なアルカリ現像性を得るために必要な量のカルボキシル基を導入できず、いずれも好ましくな

い。

【0041】エポキシ樹脂と、アルコール性ヒドロキシル基導入用化合物との反応は、後述のラジカル重合性モノマーや溶媒といった希釈剤の存在下あるいは非存在下で、必要によりヒドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィン等のリン化合物

10 物、金属の有機酸または無機塩あるいはキレート化合物等の反応触媒の共存下、通常80～130℃で行う。反応後には貯蔵安定性向上の点から、過酸化剤や酸素等の酸化剤により触媒活性を失活させておくことが好ましい。

【0042】上記反応により、アルコール性ヒドロキシル基が導入された変性エポキシ樹脂が得られる。この変性エポキシ樹脂は、導入されたアルコール性ヒドロキシル基と共に、原料エポキシ樹脂中のエポキシ基を開環させたことによって生成したアルコール性ヒドロキシル基の両方を有する。これらのヒドロキシル基に対して、前記した多塩基酸無水物を前記した条件で反応させることにより、カルボキシル基含有エポキシ樹脂を得ることができる。

【0043】このとき本発明の組成物において良好なアルカリ現像性を発現させるためには、最終的に得られるカルボキシル基含有エポキシ樹脂のカルボキシル基量が、エポキシ樹脂1gあたり 0.5×10^{-1} モル以上になるように、各使用原料の組み合わせを適宜選択することが好ましい。

30 【0044】以上によって、カルボキシル基含有エポキシ樹脂が得られるが、必要に応じて、ノボラック型フェノール樹脂での記載と同様、分子量を増大させるために鎖延長剤を用いてエポキシ樹脂の多量体化を行ってもよい。

【0045】フェノール樹脂とエポキシ樹脂の使用割合としては、いずれの樹脂（またはその一部）がカルボキシル基を有しているかにかかわらず、フェノール樹脂：エポキシ樹脂が90：10～10：90（重量比）とすることが好ましい。また、官能基でいうと、フェノール性ヒドロキシル基とエポキシ基の化学当量比が、1：5～5：1とすることが好ましい。これらの好ましい範囲を外れると、硬化反応がうまく進行せず、硬化塗膜の物性に劣るものとなり易い。また、このとき本発明の組成物において良好なアルカリ現像性および硬化塗膜物性を発現させるためには、組成物中のフェノール樹脂とエポキシ樹脂の合計量1gあたりカルボキシル基量が 0.3×10^{-1} モル～ 6.0×10^{-1} モルの範囲になるように、カルボキシル基含有樹脂と非含有樹脂の組み合わせを適宜選択することが好ましい。

50 【0046】本発明の感光性樹脂組成物の第3の必須成

分は光酸発生剤である。この光酸発生剤としては、光によって分解し、ルイス酸またはブレンステッド酸が生成するものが挙げられる。この発生した酸が、架橋反応の開始剤となる。このような化合物としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩等のオニウム化合物や、例えば、特開昭58-210904号に開示されているような鉄-アレーン化合物等が挙げられる。

【0047】光酸発生剤の具体的な化合物名としては、ビス-〔4-(ジフェニルフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)〔(1, 2, 3, 4, 5, 6- η)-(1-メチルエチル)ベンゼン〕アイアン(1+)-ヘキサフルオロフォスフェイト(1-)等が挙げられる。

【0048】また、光酸発生剤として使用できる化合物の具体的な商品名は、「UVE-1014」、「UVE-1016」(以上、GE社製)、「Cyracure UVI-6970」、「Cyracure UVI-6990」(以上、ユニオン・カーバイド社製)、「オプトマーSP150」、「オプトマーSP170」(以上、旭電化社製)、「イルガキュア-261」(チバ・ガイギー社製)等が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0049】本発明組成物においては、光酸発生剤の配合量は、フェノール樹脂とエポキシ樹脂の合計100重量部に対し、0.5~30重量部が好ましい。光酸発生剤の量が少なすぎると塗膜の硬化が不十分となり、30重量部を超えると、塗膜の耐水性等の物性が低下するため好ましくない。

【0050】本発明の組成物を基材に塗布する際の作業性等の観点から、組成物中に溶媒を配合してもよい。溶媒としてはトルエン、キシレン等の炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。これらの溶媒は1種または2種以上を混合して用いることができ、塗布作業時に最適粘度となるよう適量使用する。

【0051】本発明の感光性樹脂組成物中には、ラジカル重合性化合物を配合してもよい。例えば、ラジカル重合性オリゴマーとして、不飽和ポリエステル、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルア

クリレート等が使用でき、ラジカル重合性モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニルモノマー；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のビニルエステルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリス〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕トリアジン等の(メタ)アクリル系モノマー；トリアリルシアヌレート等が使用可能である。

【0052】さらに必要に応じて、光(または熱)ラジカル重合開始剤、増感剤、エポキシ硬化剤、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重合抑制剤、充填剤、増粘剤、顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤等の公知の添加剤を添加してもよい。

【0053】本発明の感光性樹脂組成物を塗膜化した後、光照射を行えば硬化塗膜が得られるが、光照射後に、熱処理(ポストバーク)を行うことにより硬化反応が促進されて、さらに高硬度化することができる。

【0054】光が照射されていない部分は、アルカリ水溶液に溶解するので、本発明組成物から得られる塗膜は、光照射工程後にアルカリ現像を行うことができる。本発明組成物は、カルボキシル基含有フェノール樹脂および/またはエポキシ樹脂を必須成分としているので、アルカリ現像性は、フェノール性ヒドロキシル基のみがアルカリ溶解性を担っている従来の組成物に比べて、格段にアルカリ溶解性に優れている。従って、弱アルカリや希薄なアルカリ水溶液で速やかに現像を行うことができる。

【0055】使用可能なアルカリの具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等の弱アルカリ無機化合物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンイミン等の弱アルカリ有機化合物；テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド；等が挙げられ、これらの1種または2種以上を水溶液として使用することができる。

【0056】本発明の組成物は、画像形成や、微細な回

路形成用の感光性樹脂組成物として有用である。また、本発明の組成物に用い得るカルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂や、あるいはこの樹脂を合成するためのアルコール性ヒドロキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂は、成形材料や塗料等の分野で従来公知のノボラック型フェノール樹脂に代えて使用することができる。なお、これらのフェノール樹脂を、ナフトキノンジアジド化合物等の公知の感光性化合物と組み合わせると、ポジ型フォトレジスト組成物としても使用可能である。

【0057】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお実施例中の部および％は重量基準である。

【0058】合成例1（ノボラック型フェノール樹脂A-1の合成）

攪拌機、還流冷却管および温度計を取り付けた反応器に、p-ヒドロキシフェニル酢酸30.4部、ホルマリン水溶液（ホルムアルデヒド含有率37％）12.9.7部、メチルイソブチルケトン16.3.4部、p-トルエンスルホン酸3.0部を仕込み、攪拌下、90℃で反応させた。反応終了後、冷却した後、メチルイソブチルケトン35.0部を投入した。得られた溶液を水洗してp-トルエンスルホン酸を除去した後、減圧下で120℃まで昇温してメチルイソブチルケトンを留去し、ノボラック型フェノール樹脂A-1を得た。赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルの分析から、カルボキシル基の存在が確認された。仕込量から計算したこのフェノール樹脂A-1中のカルボキシル基含有量は、 6.2×10^{-3} モル/gである。また、フェノール樹脂A-1の軟化点は48℃であった。

【0059】合成例2（ノボラック型フェノール樹脂A-2の合成）

合成例1と同様の装置を用い、p-ヒドロキシフェニル酢酸9.1.2部、フェノール13.1.6部、ホルマリン水溶液（ホルムアルデヒド含有率37％）12.9.7部、メチルイソブチルケトン16.3.4部、p-トルエンスルホン酸2.2部を仕込み、攪拌下、90℃で反応させた。反応終了後、合成例1と同様に操作して、ノボラック型フェノール樹脂A-2を得た。赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルの分析から、カルボキシル基の存在が確認された。仕込量から計算したこのフェノール樹脂A-2中のカルボキシル基含有量は、 2.6×10^{-3} モル/gである。また、フェノール樹脂A-2の軟化点は58℃であった。

【0060】合成例3（ノボラック型フェノール樹脂A-3の合成）

合成例1と同様の装置を用い、p-ヒドロキシフェニル

-2-エタノール27.6部、ホルマリン水溶液（ホルムアルデヒド含有率37％）12.9.7部、メチルイソブチルケトン16.3.4部、p-トルエンスルホン酸2.8部を仕込み、攪拌下、90℃で反応させた。反応終了後、合成例1と同様に操作して、ノボラック型フェノール樹脂A-3'を得た。赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルの分析から、アルコール性ヒドロキシル基の存在が確認された。仕込量から計算したフェノール樹脂A-3'中のアルコール性ヒドロキシル基含有量は、 6.8×10^{-3} モル/gである。また、フェノール樹脂A-3'の軟化点は49℃であった。

【0061】次に、このフェノール樹脂A-3'の7.3.8部をジエチレングリコールジメチルエーテル52.0部に溶解し、テトラヒドロ無水フタル酸22.8部およびトリエチルアミン1.0部を加えて100℃で反応させて、カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂A-3を65%含むジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合物を得た。仕込量から計算したこのフェノール樹脂A-3中のカルボキシル基含有量は、 1.6×10^{-3} モル/gである。

【0062】合成例4（ノボラック型フェノール樹脂A-4の合成）

合成例1と同様の装置を用い、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール8.2.8部、フェノール13.1.6部、ホルマリン水溶液（ホルムアルデヒド含有率37％）12.9.7部、メチルイソブチルケトン16.3.4部、p-トルエンスルホン酸2.1部を仕込み、攪拌下、90℃で反応させた。反応終了後、合成例1と同様に操作して、ノボラック型フェノール樹脂A-4'を得た。赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルの分析から、アルコール性ヒドロキシル基の存在が確認された。仕込量から計算したフェノール樹脂A-4'中のアルコール性ヒドロキシル基含有量は、 2.6×10^{-3} モル/gである。また、フェノール樹脂A-4'の軟化点は59℃であった。

【0063】次に、このフェノール樹脂A-4'の64.9部をジエチレングリコールジメチルエーテル48.6部に溶解し、テトラヒドロ無水フタル酸25.3部およびトリエチルアミン0.9部を加えて100℃で反応させ、カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂A-4を65%含むジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合物を得た。仕込量から計算したこのフェノール樹脂A-4中のカルボキシル基含有量は、 1.8×10^{-3} モル/gである。

【0064】合成例5（ノボラック型フェノール樹脂A-5の合成）

合成例1と同様の装置を用い、o-クレゾール10.8部、グリオキシル酸水溶液（グリオキシル酸含有率40％）10.0部、ジエチレングリコールジメチルエーテル14.0部、p-トルエンスルホン酸2.2部を仕込み、

撈拌下、100℃で反応させた。次いで、 α -クレゾール108部、ジエチレングリコールジメチルエーテル120部を添加し、90℃で撈拌しながら、ホルマリン水溶液（ホルムアルデヒド含有率37%）102.2部を滴下し、還流条件で6時間、その後150℃まで昇温して反応させた。反応終了後、得られた溶液を水洗してp-トルエンスルホン酸を除去した後、減圧下で水を留去し、ノボラック型フェノール樹脂A-5を60%含むジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合物を得た。赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルの分析から、カルボキシル基の存在が確認された。仕込量から計算したフェノール樹脂A-5中のカルボキシル基含有量は 2.1×10^{-1} モル/gである。また、フェノール樹脂A-5のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量は1770であった。

【0065】合成例6（ノボラック型フェノール樹脂A-6の合成）

合成例1と同様の装置を用い、 α -クレゾール108部、ピルビン酸52.8部、ジエチレングリコールジメチルエーテル140部、チオグリコール酸1.1部および濃硫酸2.2部を仕込み、撈拌下、100℃で反応させた。次いで、 α -クレゾール108部、ジエチレングリコールジメチルエーテル120部を添加し、90℃で撈拌しながら、ホルマリン水溶液（ホルムアルデヒド含有率37%）90.8部を滴下し、還流条件で6時間、その後150℃まで昇温して反応させた。反応終了後、得られた溶液を水洗してチオグリコール酸と濃硫酸を除去した後、減圧下で水を留去し、ノボラック型フェノール樹脂A-6を60%含むジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合物を得た。赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルの分析から、カルボキシル基の存在が確認された。仕込量から計算したフェノール樹脂A-6中のカルボキシル基含有量は 2.2×10^{-1} モル/gである。また、フェノール樹脂A-6のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量は1850であった。

【0066】合成例7（ノボラック型フェノール樹脂A-7の合成）

合成例1と同様の装置を用い、 α -クレゾール108部、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド55.1部、ジエチレングリコールジメチルエーテル140部、p-トルエンスルホン酸2.2部を仕込み、撈拌下、100℃で反応させた。次いで、 α -クレゾール108部、ジエチレングリコールジメチルエーテル120部を添加し、90℃で撈拌しながら、ホルマリン水溶液（ホルムアルデヒド含有率37%）102.2部を滴下し、還流条件で6時間、その後150℃まで昇温して反応させた。反応終了後、得られた溶液を水洗してp-トルエンスルホン酸を除去した後、減圧下で水を

留去し、ノボラック型フェノール樹脂A-7を60%含むジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合物を得た。赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルの分析から、アルコール性ヒドロキシル基の存在が確認された。仕込量から計算したフェノール樹脂A-7中のアルコール性ヒドロキシル基含有量は 2.0×10^{-1} モル/gである。また、フェノール樹脂A-7のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量は2050であった。

【0067】次に、この混合物141.7部に、テトラヒドロ無水フタル酸25.3部およびトリエチルアミン0.9部を加えて100℃で反応させ、カルボキシル基含有ノボラック型フェノール樹脂A-7を66%含むジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合物を得た。仕込量から計算したフェノール樹脂A-7中のカルボキシル基含有量は 1.5×10^{-1} モル/gである。

【0068】合成例8（ノボラック型フェノール樹脂A-8の合成）

合成例1と同様の装置を用い、フェノール188部、ホルマリン水溶液（ホルムアルデヒド含有率37%）129.7部、メチルイソブチルケトン163.4部、p-トルエンスルホン酸1.9部を仕込み、撈拌下、90℃で反応させた。反応終了後、合成例1と同様に操作して、カルボキシル基もアルコール性ヒドロキシル基も有していないフェノール樹脂A-8を得た。フェノール樹脂A-8の軟化点は61℃であった。

【0069】合成例9（カルボキシル基を有するエポキシ樹脂B-1の合成）

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂E SCN195X HH（住友化学製、エポキシ当量200）400部に、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール82.9部、ジエチレングリコールジメチルエーテル260部およびトリフェニルホスフィン0.5部を加えて120℃で反応させた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより反応追跡し、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノールのピークの消失を確認して、アルコール性ヒドロキシル基を有する変性エポキシ樹脂B-1を65%含むジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合物を得た。

【0070】次に、この混合物371部に、テトラヒドロ無水フタル酸45.5部およびジエチレングリコールジメチルエーテル24.5部を加え、90℃で5時間反応させ、酸価59のカルボキシル基を有する変性エポキシ樹脂B-1を65%含むジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合物を得た。

【0071】実施例1～11および比較例1～3各合成例で得られた樹脂を用い、表1に示した配合組成に従って液状感光性樹脂組成物を調製した。下記特性評価を行い、結果を表2に示した。

【0072】〔現像性の評価〕脱脂洗浄した厚さ1.6

mmの銅張積層板上に、20～30 μ mの厚さに感光性樹脂組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉中で60℃で乾燥して未露光塗膜を得た。次いで、1%Na₂CO₃水溶液を使用して30℃で60秒間現像を行い、残存する樹脂塗膜の存在を下記基準で目視で評価した。

○：現像性良好 …銅面上に付着物が全くない

×：現像性不良 …銅面上に付着物が残る

【0073】〔耐溶剤性の評価〕現像性評価のときと同様にして乾燥塗膜を形成し、1kWの超高圧水銀ランプを用いて2000mJ/cm²の光量を照射した後、次いで120℃で5分間加熱して硬化塗膜を得た。この硬化塗膜を、150℃で30分間加熱処理した後、室温で30分間アセトンに浸漬し、浸漬後の塗膜の状態を下記基準で目視で評価した。

○：塗膜外観に異常なし

×：塗膜の一部に膨潤、剥離あり

【0074】〔耐煮沸性の評価〕現像性評価のときと同様にして乾燥塗膜を形成し、1kWの超高圧水銀ランプを用いて2000mJ/cm²の光量を照射した後、次いで120℃で5分間加熱して硬化塗膜を得た。この硬化塗膜を、150℃で30分間加熱処理した後、煮沸しているイオン交換水中に5分間浸漬し、浸漬後の塗膜の状態を下記基準で目視で評価した。

○：塗膜外観に異常なし

×：塗膜の一部に膨潤、剥離あり

【0075】〔煮沸後の密着性〕上記耐煮沸性試験後の試料に対し、粘着テープによるピーリング試験を行い、密着性を下記基準で目視で評価した。

○：塗膜の密着性良好

×：剥離あり

【0076】

【表1】

	実 施 例											比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
ノボラック型フェノール樹脂														
A-1	47.1										30.0			
A-2		47.1	47.1											
A-3				47.1										
A-4					47.1	47.1								
A-5							47.1							
A-6								47.1						
A-7									47.1					
A-8										17.9	17.1	47.1	47.1	17.9
エポキシ樹脂 : B-1										47.1	7.9			
・ : ESCN195XHH ¹⁾														47.1
・ : エポトートYDF-170 ²⁾	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9		10.0	17.9	17.9	
光酸発生剤 : イルガキュア261 ³⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
増感剤 : カヤキュア-DET ⁴⁾	1.5		1.5			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5
溶媒 : ジエチレングリコールジメチルエーテル ⁵⁾	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0

1) : 合成例で用いた住友化学製のエポキシ樹脂

各数値は重量部である。

2) : 東都化成製のエポキシ樹脂

3) : チバガイギー製の光重合開始剤

4) : 日本化薬製の光重合開始剤

5) : 樹脂合成時に用いた分も含む

【0077】

【表2】

	実 施 例											比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
現像性 : 1%Na ₂ CO ₃ 水溶液	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐煮沸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
煮沸後の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0078】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、カルボキシル基を有するフェノール樹脂あるいはエポキシ樹脂を

用いているため、得られる塗膜の未露光部分を弱アルカリで速やかに現像することができる。また、光酸発生剤を利用したエポキシ基の関与する架橋による硬化系であ

ることから、露光後の硬化塗膜は、耐溶剤性や耐水性に優れている。これらのことから、本発明の組成物は、画

像形成や、微細な回路形成用の感光性樹脂組成物として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

テーム (参考)

G03F 7/038

503

G03F 7/038

503

(72)発明者 荒川 元博

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA04 AA06 AA07 AA08

AB15 AC01 AD01 BE00 CB28

CB29 CB43 CC20 FA03 FA12

(72)発明者 井上 理絵

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

FA17 FA29

4J002 CC021 CC071 CD022 CD052

CD062 CD072 CD132 CD142

EW046 EY016 EY026 FD206

GP03

4J036 AB17 AC01 AC03 AD08 AF05

AF06 AF07 AH07 AJ09 AK04

CA07 CA18 CB04 CB10 DB17

GA26 HA02 JA09 KA01